

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-259258  
(43)Date of publication of application : 08.10.1996

(51)Int.Cl.

C03C 3/093

(21)Application number : 07-091424  
(22)Date of filing : 24.03.1995

(71)Applicant : NORITAKE CO LTD  
(72)Inventor : SEKINE HIDEYUKI  
MITSUISHI TAKAFUMI  
NORIZUKI HIROSHI  
KAMIYA SATORU

## (54) LEADLESS GLASS COMPOSITION

### (57)Abstract:

PURPOSE: To impart a leadless safe compsn. not retarding color forming by a pigment and to improve chemical resistance and peeling resistance.

CONSTITUTION: This leadless glass compsn. is an  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glass compsn. consisting of, by weight, 45.0-60.0%  $\text{SiO}_2$ , 4.0-18.0%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5.0-10.0%, in total, of alkali metal oxides including  $\geq 2.0\%$   $\text{Li}_2\text{O}$ , 15.0-30.0%  $\text{B}_2\text{O}_3$  and 3.0-7.0%  $\text{ZrO}_2$ . The weight ratio of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  to  $\text{Li}_2\text{O}$  is  $\geq 1.2$  and the softening point of the compsn. is  $700-760^\circ \text{C}$ .

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

31.01.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2991370

[Date of registration]

15.10.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-259258

(43) 公開日 平成8年(1996)10月8日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C 0 3 C 3/093

識別記号

庁内整理番号

F I

C 0 3 C 3/093

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平7-91424

(22) 出願日

平成7年(1995)3月24日

(71) 出願人 000004293

株式会社ノリタケカンパニーリミテド  
愛知県名古屋市西区則武新町3丁目1番36号

(72) 発明者 関根 英行

愛知県名古屋市西区則武新町三丁目1番36号  
株式会社ノリタケカンパニーリミテド内

(72) 発明者 三石 孝文

愛知県名古屋市西区則武新町三丁目1番36号  
株式会社ノリタケカンパニーリミテド内

(74) 代理人 弁理士 加藤 朝道

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無鉛のガラス組成物

(57) 【要約】

【構成】  $\text{SiO}_2$  45.0~60.0重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  4.0~18.0重量%、アルカリ金属酸化物が合計で5.0~10.0重量% (但し  $\text{Li}_2\text{O}$  2.0重量%以上)、 $\text{B}_2\text{O}_3$  15.0~30.0重量%、及び  $\text{ZrO}_2$  3.0~7.0重量% からなる  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系の無鉛のガラス組成物 (合計100重量%) であって、重量組成比で  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O}$  が1.2以上であり、軟化点が700~760℃の範囲内にあ  
る無鉛のガラス組成物。

【効果】 本発明は、無鉛の安全な組成であり、且つ顔料の発色を妨げない。更に、薬品に対する抵抗性及び耐剥離性に優れる。軟化点が700~760℃に調整されているため、低火度釉及びエナメルガラスフリット、イングレース装飾及びオングレース装飾のための絵付材料のフラックス等、装飾材料として幅広く適用が可能である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 $\text{SiO}_2$  45.0～60.0重量%、

$\text{Al}_2\text{O}_3$  4.0～18.0重量%、

アルカリ金属酸化物が合計で5.0～10.0重量%

(但し $\text{Li}_2\text{O}$  2.0重量%以上)

$\text{B}_2\text{O}_3$  15.0～30.0重量%、及び

$\text{ZrO}_2$  3.0～7.0重量%

からなる $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の無鉛のガラス

組成物(合計100重量%)であって、重量組成比で $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O}$ が1.2以上であり、軟化点が700

～760℃の範囲内にあることを特徴とする無鉛のガラス組成物。

【請求項2】更に、0重量%より多く14.0重量%以下の $\text{ZnO}$ を含有することを特徴とする請求項1記載のガラス組成物。

【請求項3】更に、0～6.0重量%の $\text{CaO}$ 、及び/又は0～4.0重量%の $\text{MgO}$ を含有することを特徴とする請求項1又は2記載のガラス組成物。

【請求項4】前記無鉛のガラス組成物全重量に対して、 $\text{Li}_2\text{O}$  2.0～5.0重量%、 $\text{Na}_2\text{O}$  0～6.0重量%、及び $\text{K}_2\text{O}$  0～2.0重量%からアルカリ金属酸化物が構成されることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載のガラス組成物。

【請求項5】熱膨張係数 $\alpha$ が $92.0 \times 10^{-7}$ 以下であることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載のガラス組成物。

【請求項6】熱膨張係数 $\alpha$ が $70.0 \times 10^{-7}$ 以下であることを特徴とする請求項5記載のガラス組成物。

【請求項7】請求項1から6のいずれかに記載のガラス組成物をフラックス成分として用いることを特徴とする無鉛の絵付材料。

【請求項8】顔料成分に青色系顔料を用いることを特徴とする請求項7記載の絵付材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、鉛成分を含有しない、衛生上安全なガラス組成物に関する。更に詳しくは、窯業製品の装飾材料として、釉薬、エナメル、絵付材料などに好適に使用されるガラス組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】陶器、磁器、琺瑯等の窯業製品には、釉薬、エナメル及び装飾用絵具により、装飾が施される。ここで、エナメル及び釉薬は主にガラスフリットから構成されるものであり、装飾用絵具は顔料とフラックス(ガラスフリット)から主に構成される。従来、これらのガラス成分には光沢、透光性を良くし、更に顔料を加えた時の色調が良くなることから、鉛(主に $\text{PbO}$ )が含まれていた。

【0003】しかし、近年鉛の毒性の観点から、特に米国において鉛溶出規格値が厳格に規制されるようにな

たために、無鉛のガラス組成物の開発が盛んに行われ、多くの提案が為されている。

【0004】その中には、特開昭48-102813号公報及び特開平5-270860号公報などがある。特開昭48-102813号公報は、 $\text{K}_2\text{O}$ :0～31.5%(重量%、以下同じ)、 $\text{Na}_2\text{O}$ :0～31.5%、 $\text{Li}_2\text{O}$ :0～14.1%、 $\text{CaO}$ :0～44.0%、 $\text{MgO}$ :0～22.0%、 $\text{ZnO}$ :0～10.0%、 $\text{BaO}$ :0～22.0%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ :0～10.0%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ :13.0～44.8%、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ :0～25.0%、 $\text{SiO}_2$ :18.3～80.0%、 $\text{ZrO}_2$ :0～6.0%の組成範囲に包含されるあらゆる原料の組合せによって得られるフリットに発色材を加え、オールフリットの形式で陶磁器用和絵具を主体にして、その他の上絵具及び釉薬として使用する無鉛の組成物に関する。

【0005】特開平5-270860号公報は、 $\text{Li}_2\text{O}$ :0～12%(重量%、以下同じ)、 $\text{MgO}$ :0～10%、 $\text{CaO}$ :3～18%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ :5～25%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ :3～18%、 $\text{Na}_2\text{O}$ :3～18%、 $\text{K}_2\text{O}$ :3～18%、 $\text{BaO}$ :0～12%、 $\text{SiO}_2$ :25～55%、 $\text{TiO}_2$ :0～5%、 $\text{ZrO}_2$ :0～<3%のガラス組成に、30重量%以下の顔料を含有し、熱膨張率が $5.0 \times 10^{-6}/\text{K}$ 未満であるガラス組成物に関する。また、このガラス組成物から形成された釉は、300～510℃の転位温度、400～610℃の軟化温度、430～840℃の加工温度、及び $9.20 \sim 16.40 \times 10^{-6}/\text{K}$ の熱膨張率を有する。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】従来の無鉛のガラス組成物は、顔料と混合した際の発色が不十分であり、色調が鮮明に現われなかった。特に青色系顔料の発色に難点があった。その上、特開昭48-102813号公報及び特開平5-270860号公報に記載のガラス組成物は軟化点が600℃以下の範囲にある低いものであり、1000℃以上の高温では、熔着できず下方に流れてしまうため、高温での再焼成を要するイングレイズ装飾のための絵付材料用フラックスには不適であった。

【0007】そこで、本発明は、鉛を一切含有しない衛生上安全であり、イングレイズ装飾及びイングレイズ装飾、釉薬及びエナメル等の装飾材料全般に幅広く適用可能なガラス組成物であって、耐化学性、耐剥離性、光沢性に優れ、更には顔料の発色を妨げず鮮やかな色調を呈する、特に青色系を良好に発色する、ガラス組成物を提供することを目的とする。更には、これをフラックス成分として用い、無鉛で衛生上安全であり且つ鮮明な色調を呈する絵付材料を提供することを目的とする。特に青色系を鮮やかに発色させる絵付材料の提供を目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述の目

的に従い鋭意研究を進めた結果、所定の配合関係にある  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系ガラス組成物が上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成させた。

【0009】即ち、本発明は、 $\text{SiO}_2$  45.0~60.0重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  4.0~18.0重量%、アルカリ金属酸化物が合計で5.0~10.0重量%（但し  $\text{Li}_2\text{O}$  2.0重量%以上）、 $\text{B}_2\text{O}_3$  15.0~30.0重量%、及び  $\text{ZrO}_2$  3.0~7.0重量%からなる  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系の無鉛のガラス組成物（合計100重量%）であって、重量組成比で  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O}$  が1.2以上であり、軟化点が700~760℃の範囲内にあることを特徴とする無鉛のガラス組成物に関する。

【0010】本発明のガラス組成物は、更に0重量%より多く14.0重量%以下の  $\text{ZnO}$  を含有させると、素地との融着性等が向上するため好ましい。 $\text{ZnO}$  の量は、好ましくは2.0~10.0重量%である。その上、硬度或いは粘度の調整の観点から、0~6.0重量%の  $\text{CaO}$ 、及び/又は0~4.0重量%の  $\text{MgO}$  を配合させることもできる。また、ガラス組成物の軟化点及び熱膨張係数  $\alpha$  を調節する観点から、全重量に対して、 $\text{Li}_2\text{O}$  2.0~5.0重量%、 $\text{Na}_2\text{O}$  0~6.0重量%、及び  $\text{K}_2\text{O}$  0~2.0重量%からアルカリ金属酸化物が構成されることが好ましい。特に、熱膨張係数  $\alpha$  が  $92.0 \times 10^{-7}$  以下、特に  $70.0 \times 10^{-7}$  以下に調整されたガラス組成物は剥離若しくは貫入を起こさず装飾材料に好適に使用される。

【0011】更に、本発明は、上記ガラス組成物をフラックス成分として用いる無鉛の絵付材料に関し、特に青色系顔料の発色を鮮やかに現わすことができる。

【0012】

【作用】 $\text{SiO}_2$  はガラス形成のための主要構成成分であるが、本発明のガラス組成物は、従来の無鉛のガラス組成物に比して、 $\text{SiO}_2$  を多く含むことを特徴とする。

【0013】鉛及びカドミウムはガラス組成物の熔融温度を顕著に低減させる作用がある。これに対して  $\text{SiO}_2$  は、熔融温度を高くする作用がある。従って、従来の鉛を含まないガラス組成物にあっては、特に装飾材料に使用するためには軟化点が低いことが要求されるので、 $\text{SiO}_2$  の配合量が自ずと制限され、40重量%以下である場合がほとんどであり、ガラス化が十分ではなく顔料の発色が鮮明には現われなかった。

【0014】本発明では、 $\text{SiO}_2$  が45重量%以上という多量に配合されているにも関わらず、熔融剤であるアルカリ金属酸化物及び  $\text{B}_2\text{O}_3$  の配合量を特定化することにより低融化を実現し、低温での焼成によって完全なガラス相と成り得る、ガラス組成物の提供を可能にした。

【0015】 $\text{SiO}_2$  が40重量%以上配合されている

無鉛ガラス組成物としては、特開昭48-102813号公報、特開平5-270860号公報にそれぞれ提案されている。しかし、特開昭48-102813号公報の実施例に記載されているのは、40重量%以下だけであり、実質的に40重量%を超えたガラス組成が開示されているとはいえない。更に前述したように、これら公報に記載のガラス組成物はいずれも顔料と混合した際の発色、特に青色系の発色に依然として不満の残るものであった。また、軟化点が低く、高温での再焼成を要するイングレース装飾のための絵付材料用フラックスには不適であった。

【0016】上記公報に限らず、従来の  $\text{Co}-\text{Al}$  系（青色系）装飾用材料による絵付けは発色性に劣り、更に耐酸性が弱く、変色・脱色し易かった。これに対して、本発明のガラス組成物は、混合される顔料本来の忠実な海碧色の発色を可能にしたものであり、且つ無鉛であり、耐酸性を含む全ての保証性を十分に確保する優れたものである。

【0017】本発明の無鉛のガラス組成物は、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系であって  $\text{SiO}_2$  が45.0~60.0重量%含有する。 $\text{SiO}_2$  含量が45重量%未満では、色調が薄く或いは鈍くなってしまう、且つ耐水性、耐化学性に劣る。好ましくは、50重量%より多く配合されたガラス組成物である。一方、60重量%を超えて配合されると、組成物全体の熔融温度が高くなり、焼成温度が釉の軟化点より高くなってしまいうため不適である。

【0018】 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は4.0~18.0重量%含有し、融液の流動性を調整し熔着した時の安定性を保つ作用をする。特に10.0~16.0重量%である時が好ましい。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が4重量%より少なければ、素地に一樣な厚さに付着せず、焼成時に下の方に流れてしまう。一方、18重量%を超えて配合させると、化学的耐久性に劣るため不適である。

【0019】アルカリは強力な熔融剤であり、熔融温度を低下させガラス組成物の流動性を増し発色を促進するため、アルカリ金属酸化物として合計で5.0~10.0重量%配合させなければならない。5.0重量%未満ではガラス化が不十分であり、顔料の発色を妨げる。逆に、10.0重量%を超えて配合すると、貫入の原因となる。

【0020】中でも、 $\text{Li}_2\text{O}$  は化学的耐久性、特に耐酸性を向上させ、顔料を鮮やかに発色させる作用を有するため、必須的に（少なくとも2.0重量%）配合されなければならないが、更に  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O}$  の比は1.2以上でなければならない。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O}$  が1.2未満を示す範囲で配合されると、本発明のガラス組成物と混合される顔料の発色が不十分となり色調が損なわれるため不適である。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O}$  の比が大きい程、顔料の発色、特にコバルト系顔料の発色が良好に表われる。

(4)

5  
【0021】 $\text{Li}_2\text{O}$ は2.0~5.0重量%程度(より好ましくは4.0~5.0重量%)配合されるのが好ましい。この範囲より少ないと光沢性及び化学的耐久性に劣り、逆に多過ぎると却って失透し、色調を損ねる。他のアルカリ金属酸化物としては、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ などが挙げられ、 $\text{Na}_2\text{O}$ は0~6.0重量%程度(更には1.0~3.0重量%)、 $\text{K}_2\text{O}$ は0~2.0重量%程度(更には1.0~2.0重量%)配合されるのが好ましい。

【0022】本発明の無鉛のガラス組成物は、更に3.0~7.0重量%(好ましくは5.0~6.0重量%)の $\text{ZrO}_2$ 及び15.0~30.0重量%(好ましくは18.0~23.0重量%)の $\text{B}_2\text{O}_3$ を含む。 $\text{B}_2\text{O}_3$ は媒溶剤として作用し、光沢も増加させる。 $\text{B}_2\text{O}_3$ が前記範囲より少ないとガラス化が不十分であり、多量に配合し過ぎると顔料の発色、特に赤と緑の発色を妨げる。 $\text{ZrO}_2$ の添加は化学的耐久性、特に耐アルカリ性を付与する。 $\text{ZrO}_2$ が前記範囲より少ないと化学的耐久性に劣り、多過ぎるとガラスの粘性や軟化点が上昇するため不適である。

【0023】本発明の無鉛のガラス組成物は更に $\text{ZnO}$ を配合させることが、発色性の向上及び光沢性並びに強度の増加及び素地との融着性の改善の観点から好ましい。但し、14.0重量%を超えて配合させると、光沢及び化学的耐久性に劣るため不適である。また、1.0重量%未満では、上記の $\text{ZnO}$ 配合による効果が明確に現われないため、1.0~14.0重量%が好ましく、より好ましくは2.0~10.0重量%程度(更には4.0~8.0重量%)である。

【0024】本発明のガラス組成物は所望に応じて、更に $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ を配合することができる。 $\text{CaO}$ を添加すると硬度即ち耐摩耗性が増加する。 $\text{MgO}$ は粘度を調整する作用を有するが、多く配合し過ぎると失透し、色調を損なう。好ましい添加量は、 $\text{MgO}$ では0~5.0重量%(より好ましくは0~3.0重量%)、 $\text{CaO}$ では0~7.0重量%(より好ましくは0~5.0重量%)である。どちらの場合も、前記範囲より多く配合されると化学的耐久性が不良となり、好ましくない。

【0025】本発明の無鉛のガラス組成物は、本発明の組成の範囲内で適宜調整し熱膨張係数を所望の値となるように調節することができる。例えば絵付材料のフラックスとして使用する場合に、焼成の際に絵付装飾の剥離を防止する観点から、イングレース装飾を施す場合には熱膨張係数 $\alpha$ が $92.0 \times 10^{-7}$ 以下であることが好ましく、イングレース装飾を行う場合には $70.0 \times 10^{-7}$ 以下となるように組成を調整することが好ましい。素地の熱膨張係数が極めて小さいガラス類へのエナメル若しくは釉薬若しくは珪瑯引きのためのガラスフリットとして使用する場合にも同様である。

【0026】熱膨張係数を低下させる成分には、K

$_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ (但し多量に配合すると上昇する)などがあり、逆に熱膨張係数を上昇させる成分には $\text{Na}_2\text{O}$ があげられ、これらの配合量を本発明の組成の範囲内で調整することにより所望の熱膨張係数 $\alpha$ が得られる。

【0027】本発明者らが、実際に本発明のガラス組成物を試作し、熱膨張係数を調べたところ、本発明の範囲内において更に、アルカリ土類金属の酸化物の含有量を合計で0~16.0重量%の範囲内で調整するときに、 $\alpha$ が $92.0 \times 10^{-7}$ 以下、特に $70.0 \times 10^{-7}$ 以下の値を示した。

【0028】このような本発明の無鉛のガラス組成物は、700~760℃の範囲の軟化点を持つものである。

【0029】

【好適な実施態様】従って、本発明の無鉛のガラス組成物の軟化点は、適度に低温側に調整された範囲内であるため、低温焼成を要するエナメル若しくは低火度釉、イングレース装飾用絵付材料から高温での再焼成を要するイングレース装飾用絵付材料にと、陶器、磁器、珪瑯器等の窯業製品のための装飾材料として広範囲に亘って使用可能であり、化学薬品に対する抵抗性、耐剥離性にも優れ、顔料と混合し焼成した際に、顔料の色調を損なうことなく鮮やかに発色させることができる。顔料の配合量は、装飾用材料全重量に対して約30重量%以下程度であり、好ましくは10~30重量%程度である。

【0030】本発明のガラス組成物は従来のエナメル若しくは低火度釉のガラスフリット又は絵付材料のフラックスと同様に使用することができる。

【0031】例えば、絵付材料のフラックスとして使用する場合に、組成物を予め熱したガラス用ルツボに投じて熔融し、一様にとけて気泡がなくなったならば、水中に注加して急冷破碎し、整粒、乾燥したものをを用いる。絵付材料は、この本発明に係るフラックスと最大で全重量の約30%程度までの顔料を混合し、更に必要に応じてグリセリン、テレピン油、脂肪油、ハルサム類、膠液等が添加されて作製される。彩飾は、こうして作製された絵付材料を筆や刷毛で手描きする他、転写紙、直接印刷などにより行われる。

【0032】施釉済み素地に対して上記の彩飾を施した後、イングレース装飾を施す場合には約800~900℃程度で焼成し、イングレース装飾を施す場合には約1000~1300℃程度で焼成する。絵付装飾の剥離を防止するために、本発明のガラス組成物の熱膨張係数は釉と大体同じ程度か低めに調整されなければならない。イングレース装飾を行う場合には、 $92.0 \times 10^{-7}$ 以下が好ましく、イングレース装飾を行う場合には $70.0 \times 10^{-7}$ 以下となるように組成を調整することが望まれる。

【0033】本発明のガラス組成物を釉薬に使用する場

合には、エナメル又は低火度釉が使用されている分野、例えばガラス類の釉薬、珪瑯引きなどに適用され、従来のガラスフリットと同様に使用されることができ、即ち、均質に熔融後湿式又は乾式で粉碎され、これに水又は油性媒体及び必要に応じて顔料を加え、更に解膠剤、凝集剤等の添加剤を適宜加え、泥漿を作製し、浸掛け、刷毛塗り、吹付け、形付け等の方法により施釉される。焼成は約700～900℃程度、好ましくは800℃前後で行われる。本発明のガラス組成物の熱膨張係数は、素地と大体同じ程度か低めに調整されることを要し、好ましくは $92.0 \times 10^{-7}$ 以下であり、より好ましくは $70.0 \times 10^{-7}$ 以下である。

【0034】本発明のガラス組成物を焼成したものについて、X線回折分析等を行った結果、いずれも結晶は認められず、完全なガラス相が形成されていることが確認されている。

【0035】

\*【実施例】次に本発明について実施例を用いながら更に詳説する。但し、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0036】＜実施例1～16＞下記表1に示す組成のガラスをフラックス成分とし、青色顔料(Co-A1系)を30重量%混合した装飾用絵具を作製した。この絵具を用いて、表3に示す組成の釉を掛けた施釉済み素地に彩飾し、800～900℃で焼成し、オングレーズ装飾を施した。尚、参考として上記実施例の一部のガラスフラックスの軟化性状を表2に示す。

【0037】＜実施例17＞下記表1に示す組成のガラスをフラックス成分とし、上記実施例1と同様に装飾用絵具を作製し、施釉済み素地に彩飾し、1000～1300℃で焼成し、イングレーズ装飾を施した。尚、本実施例のガラスフラックスの軟化性状を表2に示す。

【0038】

\*【表1】

ガラス(フラックス)の組成(実施例)

No.	SiO <sub>2</sub> wt%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wt%	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wt%	ZrO <sub>2</sub> wt%	MgO wt%	CaO wt%	ZnO wt%	B <sub>2</sub> O wt%	Li <sub>2</sub> O wt%	Na <sub>2</sub> O wt%	K <sub>2</sub> O wt%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Li <sub>2</sub> O	$\alpha(\times 10^{-7})$
実施例001	51.20	7.62	22.90	5.53		5.03		7.73	4.47	1.85	1.41	1.70	68.6
実施例002	51.83	7.73	23.23	5.61	3.67			7.84	4.53	1.88	1.43	1.71	62.0
実施例003	52.07	7.75	23.29	5.62		3.41		7.85	4.54	1.88	1.43	1.71	66.4
実施例004	52.68	7.63	23.51	5.67	2.48			7.84	4.59	1.90	1.45	1.71	61.9
実施例005	52.97	7.89	23.69	5.72		1.73		8.00	4.62	1.92	1.48	1.71	64.1
実施例006	53.23	7.92	23.81	5.75	1.25			8.03	4.64	1.93	1.48	1.71	61.8
実施例007	46.80	13.48	20.46	5.43			4.78	8.04	2.20	5.46	1.38	6.13	69.2
実施例008	46.83	9.35	21.28	5.85			9.95	6.96	4.57	0.95	1.44	2.05	64.7
実施例009	47.46	13.93	21.14	5.61			4.94	6.91	4.54	0.94	1.43	3.07	61.3
実施例010	49.92	9.24	21.03	5.58			4.92	9.30	2.28	5.82	1.42	4.09	68.9
実施例011	51.16	9.47	21.56	5.72			5.04	7.05	4.63	0.96	1.46	2.05	60.8
実施例012	51.34	11.09	23.80	5.74				8.03	4.64	1.93	1.46	2.39	62.0
実施例013	52.14	12.42	23.32	5.53				6.50	3.18	1.89	1.43	3.91	54.8
実施例014	53.67	4.71	21.44	5.69			5.01	9.48	2.30	5.73	1.45	2.05	68.6
実施例015	49.38	11.27	26.39	5.84				7.12	4.25	0.49	2.38	2.65	60.8
実施例016	48.63	13.97	21.21	5.63			3.72	6.94	4.56	0.94	1.44	3.06	60.5
実施例017	47.62	15.53	23.33	5.63				7.89	4.56	1.89	1.44	3.41	62.4

【0039】

【表2】

(6)

10

9

ガラスの軟化性状 (実施例)

No.	転移点 (°C)	軟化点 (°C)	屈伏点 (°C)
実施例1	640	760	890
実施例2	630	760	880
実施例3	610	720	810
実施例4	580	720	780
実施例14	580	720	790
実施例15	620	740	880
実施例16	620	730	800
実施例17	620	740	880

\*【0040】  
【表3】

10

\*

釉薬の組成 (実施例・比較例共通)

成分	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
組成(重量%)	1.3	5.7	1.1	3.8	12.5	75.7

軟化点: 1250°C付近  
熱膨張係数  $\alpha: 4.3 \times 10^{-6}$ 

【0041】<評価試験>上記各実施例により得られた装飾陶器について、色調、耐化学性、耐剥離性に関する評価試験を行った。結果は表4に示す通りであり、本発明のガラス組成物を用いて施した装飾は、顔料の色調を損なわず鮮やかに発色し、耐化学性及び耐剥離性にも優れていた。尚、評価試験方法の詳細については後述する。

【0042】

【表4】

30

評価試験結果 (実施例)

No.	色調	耐化学性	耐剥離性
実施例001	○	○	○
実施例002	○	○	○
実施例003	○	○	○
実施例004	○	○	○
実施例005	○	○	○
実施例006	○	○	○
実施例007	○	○	○
実施例008	○	○	○
実施例009	○	○	○
実施例010	○	○	○
実施例011	○	○	○
実施例012	○	○	○
実施例013	○	○	○
実施例014	○	○	○
実施例015	○	○	○
実施例016	○	○	○
実施例017	○	○	○

40

【0043】(色調試験) L.a.b.色差計で測定し、L値、a値、b値の値が基準値の範囲内にあるものを合格とした。基準値の範囲は、目視により海碧色に見えるものをL.a.b.色差計による測定値と鑑みて設定した。

基準値: L値=25~31、a値=13~17、b値=

50 58~70

【0044】(耐化学性試験) 酸溶液、アルカリ溶液、洗剤溶液、熱湯について、それぞれ表5に示す条件下で浸漬後、装飾面がどの程度侵されているかを観察し、次に示す評価基準により合格判断した。

【0045】合格基準：

酸溶液；対照品(酸溶液に浸漬していないもの)と比\*

\* 較し、変化がない。

7ルカリ溶液；装飾面を布で拭き取り、色の脱落がない。

洗剤溶液；装飾面を布で拭き取り、色の脱落がない。

熱湯；装飾面を布で拭き取り、色の脱落がない。

【0046】

【表5】

化学薬品に対する耐久性試験の条件

	温度(℃)	時間(hr)	薬品名	薬品濃度	pH
酸	室温	24	酢酸	4	2.5
洗剤	70	18	デターシェールK (パイオナル社)	0.15	—
熱湯	80	48	—	—	—
アルカリ	100	2	炭酸ナトリウム	0.5	11.0

【0047】(耐剥離性試験) 次の三種の試験を行い、全ての試験で剥離及び貫入が認められなかったものを合格とした。

【0048】(1) 焼成後剥離性試験

焼成後、装飾面に対し透明セロハンテープによる接着、剥離を1サイクルとし、これを5サイクル繰り返し、装飾面に剥離が無いを確認する。

【0049】(2) 貫入確認試験

装飾面に蛍光塗料を塗布し、5分間乾燥後塗料を拭き取り、紫外線ランプにて貫入の有無を確認する。貫入があれば染み込んでいる蛍光塗料の残存が観察される。

【0050】(3) 冷熱試験

※ 装飾皿を $\Delta T = 160^{\circ}\text{C}$  (熱湯 $\rightarrow$ 冷水) の冷熱試験を5サイクル行った後、上記(1)及び(2)の試験を行い、剥離及び貫入が無いを確認する。

【0051】<比較例>表6及び表7に記載の組成を持つガラスをフラックス成分に用いて、実施例と同様に青色絵具を作製した。この絵具を用いて、実施例に用いたのと同じ施釉済み素地に彩飾し、 $800\sim 900^{\circ}\text{C}$ で焼成し、オングレーズ装飾を施した。こうして得られた装飾陶器について、実施例と同様に上記評価試験を行った。結果は表6及び表7に示す通りであった。

【0052】

【表6】

ガラス(フラックス)の組成及び評価試験結果(比較例1)

No.	SiO <sub>2</sub> wt%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wt%	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> wt%	ZrO <sub>2</sub> wt%	HgO wt%	CaO wt%	ZnO wt%	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wt%	Li <sub>2</sub> O wt%	Na <sub>2</sub> O wt%	K <sub>2</sub> O wt%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Li <sub>2</sub> O wt%	$\alpha(\times 10^{-7})$	色調	耐化学性	耐剥離性
比較例1-01	55.81	3.32	24.96	5.02				9.89	6.33	2.02	1.54	0.52	69.0	×	○	○
比較例1-02	48.19	4.70	21.41	5.68			15.01	6.99	4.69	0.95	1.45	1.02	68.1	×	○	○
比較例1-03	48.98	4.80	21.83	5.79	1.28		10.20	7.13	4.68	0.97	1.48	1.03	65.4	×	○	○
比較例1-04	50.27	4.92	22.41	5.95	3.89		5.24	7.33	4.81	1.00	1.52	1.02	63.7	×	○	○
比較例1-05	51.88	4.89	22.26	5.91	2.58		5.20	7.28	4.78	0.99	1.51	1.02	62.6	×	○	○
比較例1-06	53.46	4.86	22.12	5.87	1.28		5.17	7.23	4.75	0.98	1.50	1.02	61.6	×	○	○
比較例1-07	55.03	4.83	21.99	5.84			5.14	7.19	4.72	0.98	1.49	1.02	60.4	×	○	○
比較例1-08	45.78	4.66	22.10	5.87	3.84		10.33	7.22	4.74	0.98	1.50	1.03	67.6	×	○	○
比較例1-09	47.39	4.83	21.96	5.83	2.54		10.27	7.18	4.71	0.98	1.49	1.03	66.4	×	○	○
比較例1-10	50.55	4.77	21.69	5.76			10.14	7.09	4.65	0.97	1.47	1.03	64.3	×	○	○
比較例1-11	53.20	4.84	22.01	5.84		1.77	5.15	7.19	4.72	0.98	1.49	1.03	61.6	×	○	○

【0053】

【表7】



ガラス（フラックス）の組成及び評価試験結果（比較例2）

No.	SiO <sub>2</sub> wt%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wt%	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wt%	ZrO <sub>2</sub> wt%	MgO wt%	CaO wt%	ZnO wt%	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wt%	Li <sub>2</sub> O wt%	Na <sub>2</sub> O wt%	K <sub>2</sub> O wt%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Li <sub>2</sub> O	$\alpha(\times 10^{-7})$	色調	耐化学性	耐剥離性
比較例2-01	38.23	13.27	20.13	5.35			14.12	8.90	2.16	5.38	1.36	6.14	76.2	○	×	×
比較例2-02	39.14	13.68	20.61	5.47			14.46	6.75	4.42	0.92	1.39	3.07	68.7	○	×	○
比較例2-03	41.59	9.01	20.51	5.44			14.38	9.07	2.20	5.48	1.39	4.10	76.1	○	×	×
比較例2-04	42.23	13.44	20.39	5.41			9.53	9.01	2.19	5.44	1.38	6.14	72.7	○	×	×
比較例2-05	42.60	9.23	21.00	5.58			14.73	6.86	4.51	0.93	1.42	2.05	68.4	○	×	○
比較例2-06	43.24	13.76	20.88	5.54			9.76	6.82	4.48	0.93	1.41	3.07	65.0	○	×	○
比較例2-07	44.02	19.82	22.90	5.53				7.73	4.47	1.85	1.41	4.43	62.7	○	×	○
比較例2-08	38.23	13.27	20.13	5.35			14.12	8.90	2.16	5.38	1.36	6.14	76.2	○	×	×
比較例2-09	41.59	9.01	20.51	5.44			14.38	9.07	2.20	5.48	1.39	4.10	76.1	○	×	×
比較例2-10	42.23	13.44	20.39	5.41			9.53	9.01	2.19	5.44	1.38	6.14	72.7	○	×	×
比較例2-11	49.32	4.65	21.16	5.62			9.89	9.35	2.27	5.65	1.43	2.05	72.3	○	○	×
比較例2-12	45.70	9.12	20.77	5.51			9.71	9.19	2.23	5.55	1.41	4.09	72.5	○	○	×
比較例2-13	45.08	4.59	20.89	5.55			14.65	9.23	2.24	5.68	1.41	2.05	75.9	○	○	×

【0054】フラックス組成中のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Li<sub>2</sub>Oの値が1.2以下である場合には、顔料の発色が損なわれ、鮮やかな色調が得られなかった（比較例1-1〜1-11参照）。また、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnOの配合量が本発明の範囲を外れると、装飾面は化学的耐久性に劣るものとなった（比較例2-1〜2-10参照）。更に、オングレース装飾を施す場合には、フラックス成分の熱膨張係数が $7.0 \times 10^{-7}$ より大きい場合には、装飾面に剥離若しくは貫入が認められた（比較例2-1, 2-3, 2-4, 2-8〜2-13参照）。

【0055】即ち、本発明のガラス組成物は、顔料の発色を妨げず鮮やかな色調を呈し、且つ耐化学性、耐剥離性にも優れていた。故に、本発明のガラス組成物は、窯業製品の装飾材料に極めて好適に使用できる。

【0056】

【発明の効果】本発明のガラス組成物は、鉛を一切含まない衛生上安全な組成であり、且つ同時に配合される顔料

20\* 料の発色を妨げない。また、化学薬品に対する抵抗性に優れ、更には熱膨張係数の制御が容易であり、耐剥離性にも優れる。従って、窯業製品、特に食器の装飾材料に好適に使用される。装飾材料としては、軟化点が700〜760℃と適度に低温側に調整された範囲であるため、低火度釉及びエナメルガラスフリット、イングレース装飾及びオングレース装飾のための絵付材料のフラックス等幅広く適用が可能である。

【0057】本発明の絵付材料はフラックス成分に上記無鉛のガラス組成物を使用するため、衛生上安全であり、素地又は施釉面との融着性、耐剥離性及び耐化学性に優れる。その上、顔料の発色を妨げず、色鮮やかな装飾を施すことができる。従来、特に青色系に関しては鮮明な彩飾を得ることが困難であったが、本発明の絵付材料により彩飾すると、青色系の顔料の発色が損なわずに現われ、鮮やかな装飾面を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 法月 廣  
愛知県名古屋市中区則武新町三丁目1番36  
号 株式会社ノリタケカンパニーリミテド  
内

(72)発明者 神谷 悟

愛知県名古屋市中区則武新町三丁目1番36  
号 株式会社ノリタケカンパニーリミテド  
内